



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0026301
(43) 공개일자 2009년03월12일

(51) Int. Cl.

C21D 1/26 (2006.01) B21B 3/00 (2006.01)

A01N 55/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7031177

(22) 출원일자 2008년12월22일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년12월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/069413

국제출원일자 2007년05월22일

(87) 국제공개번호 WO 2007/140173

국제공개일자 2007년12월06일

(30) 우선권주장

60/747,948 2006년05월23일 미국(US)

(71) 출원인

피엠엑스인더스트리즈인코포레이티드

미국, 아이오와54206-0669,

에스.더블류.세다래피드, 윌로우크릭드라이브5300

(72) 발명자

프라트 리차드

미국 아이오와주 52402 세다르 라피즈 글라스 로드 엔이 2231

존슨 토마스 디

미국 아이오와주 52302 마리온 웨스트 14번 스트리트 940

서 티모씨

미국 아이오와주 52402 세다르 라피즈 브렌트우드 드라이브 엔이 365

(74) 대리인

김창세, 장성구

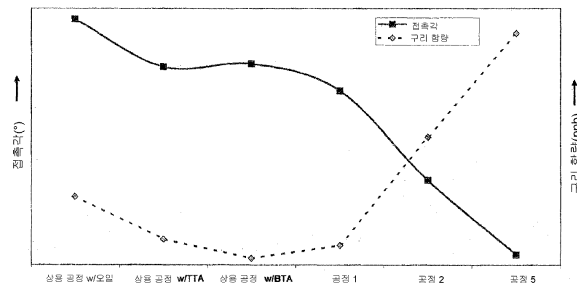
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 유용한 물품의 표면 상에 고농도의 용해된 구리를 유지 및 사용하는 방법

(57) 요약

젖음각을 증가시키고 구리 표면을 격리시키는 코팅이 상부에 없으며 2 내지 50 마이크로 인치의 표면 거칠기(Ra)를 갖는 구리 표면을 제공함으로써 유용한 물품의 표면 상에서 고농도의 용해된 구리를 유지 및 사용하여 미생물을 죽이는 방법.

대표도



구리 함량 vs. 젖음각
합금 : C110 / 표면 거칠기 : ~10 μ 인치

구분	상용 합금 w/도금	상용 합금 w/TTA	상용 합금 w/BTA	공정 1	공정 2	공정 5
구리 함량	797.35	296.73	75.32	227.33	1,498.15	2,708.55
젖음각	96.64	81.78	82.64	74.33	46.54	33.21

Date: 5/03/07

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 가공할 구리 합금 스트립(strip)을 소정의 두께로 소정의 향미생물 특성을 갖도록 제공하는 단계;
 - b) 상기 구리 합금 스트립을 어닐링하는 단계;
 - c) 상기 구리 합금 스트립을 세정하여 산화물을 제거한 다음 최종 압연하는 단계;
 - d) 상기 구리 합금 스트립을 코일 형태로 롤링 밀 내로 적재하고 소정의 두께로 압연하는 단계로서,
 - e) 이때, 상기 구리 합금 스트립은 2 내지 50 마이크로 인치의 표면 거칠기를 갖되, 상기 표면 거칠기의 보다 정확한 범위는 적어도 부분적으로 상기 소정의 향미생물 특성에 따라 결정되는 단계;
 - f) 코일 형태의 상기 구리 합금 스트립을 적어도 반-연속적인 세정 라인 내로 적재하여 임의의 잔류 압연 윤활제를 제거하는 단계;
 - g) 탈그리드 용액을 사용하여 상기 윤활제를 제거하는 단계;
 - h) 상기 구리 합금 스트립을 물로 세척하고 건조하는 단계;
 - i) 상기 구리 합금 스트립을 다시 코일 형태로 형성하는 단계; 및
 - j) 상기 구리 합금 스트립을, 소정의 폭을 형성하도록 슬릿(slit)화하고, 상기 구리 합금 스트립의 한 면을 대기 산소와 격리시키는 그 상부에 배치된 임의의 코팅 없이 선적을 위해 패키징하는 단계
- 를 포함하는, 구리 스트립의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 표면 거칠기가 4 내지 36 마이크로 인치인, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 표면 거칠기가 6 내지 14 마이크로 인치인, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 구리 합금 스트립을, 금속 산화물을 용해시키는 산으로 처리하는, 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 산이 농도 30% 미만의 황산인, 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 황산이 산화제와 배합되는, 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 산화제가 과산화수소인, 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 황산의 농도가 10 내지 20%이고, 상기 과산화수소의 농도가 0.5 내지 3%인, 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 구리 합금 스트립이 열풍 건조용 공기 적용에 의해 건조되는, 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 표면 거칠기(Ra)가 6 내지 14 마이크로 인치인, 방법.

청구항 11

a) 구리 합금 접촉면을 갖는 고체 구리 합금의 덩어리(mass)를 제공하는 단계로서, 이때 상기 구리 합금 접촉면은 소정의 표면 거칠기 특성 및 관련된 소정의 살-미생물 특성을 갖고;

b) 상기 구리 합금 접촉면은, 상기 구리 합금 접촉면을 커버하고 상기 구리 합금 접촉면을 대기 산소에 대한 노출로부터 격리시키며 상기 구리 합금 접촉면에 더욱 증가된 젖음각(wetting angle)을 제공하는 임의의 장벽 코팅이 없으며;

c) 상기 구리 합금 접촉면은 구리의 연속 공급원을 제공하는 구조의 표면인 단계; 및

d) 사용자들에게, 상기 소정의 살-미생물 특성을 갖는 상기 구리 합금 접촉면을 가진 구리 합금의 덩어리를 인간 손 또는 오염된 입자들과 접촉 노출되기 쉬운 적용 물품 내로 배치하는 것이 상기 소정의 살-미생물 특성 때문에 상기 구리 합금 접촉면 상에 배치된 살아 있는 해로운 병원균을 감소시킴을 어드바이싱함으로써 상기 구리 합금의 덩어리의 배치를 유도하는 단계

를 포함하는, 연속적으로 보충되는 용해된 구리를 가진 용액을 제공하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 배치 유도 단계가, 상기 고체 구리 합금의 덩어리로부터 유용한 물품을 제조하고 사용자들에게 상기 유용한 물품이 항-미생물 특성을 가짐을 어드바이싱하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 유용한 물품이 통용되는 정부 조폐 코인(coin)인, 방법.

청구항 14

유용한 물품의 최소 설계 요건이 항미생물 특성임을 결정하는 단계;

적어도 부분적으로는 항미생물 특성에 대한 최소 요건에 기초하여, 상기 유용한 물품 상의 접촉면의 표면 거칠기 특성을 결정하는 단계; 및

상기 표면 거칠기에 실질적으로 순응하는 구리 합금 접촉면을 제공하여 고농도로 용해될 구리의 공급원을 상기 구리 합금 접촉면 상에 배치된 용액 내로 연속적으로 제공하는 단계

를 포함하는, 항미생물 특성을 갖는 유용한 물품을 설계하고 제조하는 방법.

청구항 15

유용한 소비자 제품의 작동 중 및 유용한 기능 수행 중에 인간 손 부분에 의해 접촉될 접촉면을 상부에 갖는,

유용한 기능을 수행하는 유용한 소비자 제품을 제공하는 단계로서, 이때 상기 접촉면이, 2 내지 50 마이크로 인치의 거칠기(Ra) 특성을 갖는 구리 합금 접촉면을 포함하고 상기 접촉면을 대기 산소로부터 격리시키는 임의의 코팅이 없는 단계; 및

상기 유용한 소비자 제품이, 적어도 부분적으로는 상기 구리 합금 접촉면을 기준으로, 상기 접촉면 상의 살아 있는 미생물의 양이 시간에 따라 감소되는 특성을 가짐을 주장하는 단계

를 포함하는, 항미생물 소비자 제품의 판매 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 유용한 소비자 제품이 문 손잡이(door knob)이고, 상기 구리 합금 접촉면이 6 내지 14 마이크로 인치의 거칠기(Ra) 특성을 갖는, 유용한 소비자 제품의 판매 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 유용한 소비자 제품이 문 누름판(door push plate)이며, 상기 구리 합금 접촉면이 그에 적용된 임의의 코팅 없이 상기 구리 합금 접촉면의 젖음각이 증가되는 경향이 있는, 소비자 제품의 판매 방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 유용한 소비자 제품이 요리 기구(cooking utensil)인, 유용한 소비자 제품의 판매 방법.

청구항 19

유용한 기능을 수행하는 도중 살아 있는 해로운 미생물과 접촉될 접촉면을 상부에 갖는, 유용한 기능을 수행하는 유용한 건축 제품을 제공하는 단계로서, 이때 상기 접촉면이, 2 내지 50 마이크로 인치의 거칠기(Ra) 특성을 갖는 구리 합금 접촉면을 포함하고 상기 접촉면을 대기 산소로부터 격리시키는 임의의 코팅이 없는 단계; 및

상기 유용한 건축 제품이, 적어도 부분적으로는 상기 구리 합금 접촉면을 기준으로, 상기 접촉면 상의 살아 있는 미생물의 양이 시간에 따라 감소되는 특성을 가짐을 주장하는 단계

를 포함하는, 항미생물 건축 제품의 판매 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 항미생물 건축 제품이 난방 및 통풍 시스템을 위한 덕트 작업물(duct work)이고, 상기 구리 합금 접촉면이 4 내지 36 마이크로 인치의 거칠기(Ra) 특성을 갖는, 항미생물 건축 제품의 판매 방법.

청구항 21

문이 열려 있는 경우 인간 손과 접촉되도록 설계된 지점에서 문에 구리 합금 표면을 제공하는 단계로서, 이때

상기 구리 합금 표면이 6 내지 14 마이크로 인치의 표면 거칠기(Ra)를 갖고, 젖음각이 증가되는 경향의 상부의 임의의 코팅이 없는 단계; 및

상기 문을 병원에 배치하는 단계

를 포함하는, 병의 전염을 감소시키는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본원은 2006년 5월 23일자로 출원된 미국 가출원 제60/747,948호, "항미생물성 구리의 제조 및 사용 방법"을 우

선권으로 주장한다.

- <2> 본 발명은 일반적으로 구리 및 구리 합금 표면에 배치된 용액 중에 용해된 구리 이온 및 구리 함유 분자들의 농도를 증가시켜 상기 구리 합금 표면의 항미생물 특성을 향상시키는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 반제품 및 완제품으로 제작되기 전에 공업적 규모로 수행될 수 있는 방법뿐만 아니라 제작 후 적용될 수 있는 처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <3> 구리 및 구리 합금은 수백 년 동안 인류의 주요한 기술 재료들 중의 일부로 사용되어왔다. 이들은 그 제조 용이성, 재생성, 총괄 부식 저항성, 및 여러 가지 매력적인 컬러 및 마감 유용성의 조합으로 인해 화폐주조용으로 뿐만 아니라 상기한 특성들이 중요한 여러 가지 예술 및 건축 용도에 바람직한 재료가 되어왔다. 유용한 강도, 성형성 및 비교적 낮은 단가와 함께, 거의 모든 경쟁 재료들보다 큰 전기 및 열 전도도로 인해 전자 산업에 있어서는 중요한 재료가 되었다.
- <4> 구리는 매우 낮은 농도로 인간뿐만 아니라 다른 생명체의 건강과 신진대사가 적절히 기능하는 데 중요한 필수 미량 미네랄이다.
- <5> 18세기 초 영국 해군은 좀조개(배벌레)의 공격을 방지하고 파래 및 생물(예: 따개비)이 목조-선체 배에 부착되는 것을 방지하기 위해 배의 선체에 구리를 피복하여 사용하였다. 상기 유익한 효과는 바닷물과 접촉되는 구리 표면의 느린 용해성에 기인한 것이었다. 또한, 구리 및 구리 화합물은 해양 생물에 의한 선저 파울링(fouling)을 방지하는 데 효과적이므로 여러 가지 재료들로 제조된 배 선체에 대한 페인트로 사용되었다. 이러한 파울링-방지(anti-fouling) 특성은 피복된 표면으로부터 구리 이온이 방출됨으로써, 상기 표면에 생물에는 해로운 미소환경을 유발하고, 상기 생물이 상기 피복된 표면에 부착되는 것을 방지한다. 해양 미생물은 1 ppb의 구리 (1 ppb Cu)로도 영향을 받을 수 있다.
- <6> 최근의 연구에 따르면, 구리 합금 표면이 식인성 질병(food-borne illness)을 유발하는 살모넬라, 리스테리아 및 대장균(*E. coli*)과 같은 미생물의 생존 능력을 감소시키는 데 효과적인 것으로 나타났다. 이러한 표면은 보건 시설에서의 2차 감염과 관련된 미생물, 예를 들어 황색포도상구균, 라지오넬라 등의 생존률을 감소시키는 데도 효과적이다.
- <7> 전통적으로, 구리 합금 제품은 각종 처리에 의해 산화로부터 보호되는 광택 표면을 갖도록 제조된다. 구리 및 구리 합금은 대기와 접촉하여 얇은 산화물 층을 자연히 형성하는데, 정상 온도에서는 주로 산화제일구리(Cu_2O)로 이루어지며, 황을 함유하는 환경에서는 산화제이구리(CuO) 및 황화제이구리(CuS)의 비율이 증가한다. 이러한 층은 시간이 지남에 따라 점점 더 두꺼워지고, 결국에는 광택 표면을 차폐시켜 표면을 어둡게 한다. 산화물 및/또는 황화물 표면의 다크 필름(dark film)은, 장식 또는 건축의 특정 목적을 위해 의도적으로 사용되지 않는 한, "더러운(dirty)" 것으로 간주하며 사용하지 않는다. 이러한 필름의 형성을 방지하고 형성되는 경우 제거하는 방법에 많은 노력과 연구가 행해졌다. 표면 처리(변색 방지제, 오염 억제제 또는 중합체 코팅)의 적용은 산소의 구리 합금 표면으로의 이동을 지연시키고, 또한 산화물 필름의 형성을 지연시킨다. 상기 및 기타 방법들은 당업계 숙련자들에게 익히 공지되어 있다.
- <8> 구리, 구리 합금 및 구리 화합물의 항미생물 특성이 한동안 알려져 있었기 때문에, 이러한 특성들을 이용한 재료 및 방법들에 대한 특허들이 다수 등록되었다. 위에서 지적한 바와 같이, 구리 피복은 배 선체의 바이오파울링(biofouling)을 방지하기 위해 수세기 동안 사용되었으며, 보다 최근에는, 오일 플랫폼(oil platform)과 같은 정지 상태의 수중 구조물이 유사하게 보호되었다. 플랫폼 스틸과 보호용 구리 피복 간의 갈바닉 부식(galvanic corrosion)은 이러한 방법의 유용성을 제한하지만, 밀러(Miller)(4,987,036; 1/1991)는 상기 구조물에 부착된 다수 개의 구리 소판을 절연 재료와 함께 위치시킴으로써 실질적으로 연속적인 코팅을 형성하는 방법을 개시하고 있다. 이노우에(Inoue)(5,338,319; 2/1995)는 수지 파이프의 내부를 베릴륨-함유 구리 합금으로 코팅하는 관련 방법을 개시하고 있다. 두 방법 모두 해수와의 접촉을 포함한다.
- <9> 다른 특허(미야후지(Miyafuji) 6,313,064; 11/2001)는 티탄(및 가능하게는 다른 합금 원소들)이 우선적으로 산화되는 Cu-Ti 합금을 사용한다. 이는 표면을 의도적으로 처리하여 금속 표면에 산화물들과 유효 이온들을 생성하지만, 이들 산화물들과 이온들은 단지 구리 황화물 및 산화물 및 구리 이온들과 다른 더 반응성인 원소들을 포함한다.
- <10> 농산물 및 수처리용으로 사용하기 위한 구리-함유 살생제(biocide)가 특허 등록을 많이 받았다. 구리 염 및 화

합물들은 항미생물적으로 유효한 구리 이온들의 강력한 공급원이지만, 상기 화합물들의 비교적 높은 용해도로 인해 유효기간이 짧아 구리가 바로 씻겨 내려간다. 상기 특허들의 다수는 용액 내로의 구리 방출을 감소시키고 처리의 유효 수명을 증가시키는 방법에 초점을 맞추고 있다. 이러한 제품 유형의 예는 쿡(Cook)(7,163,709; 1/2007), 백(Back)(6,638,431; 10/2003), 스테이너(Stainer)(5,171,350; 12/1992) 및 덴케비츠(Denkewicz)(6,217,780; 4/2001)에 개시되어 있다. 이러한 처리방법은 각종 표면에 적용될 수 있지만, 장기간 구리 이온 공급원으로 작용하도록 본질적으로 영구적인 항미생물성 구리 또는 구리 합금 표면을 사용하지 않는다.

<11> 항미생물성 표면을 갖는 금속성 밀(mill) 제품(예컨대, 금속 시트 또는 스트립 코일)의 제조에 사용되는 또 다른 방법은 상기 표면을 항미생물제를 함유하는 용액, 페인트 또는 중합체로 코팅하고, 상기 코팅을 그 자리에서 건조하거나 경화하는 것이다. 상기 항미생물제는 금속성 입자, 항미생물성 금속 이온들을 운반하는 비-금속성 입자, 상기 이온들을 함유하는 유리 입자 및/또는 금속 염 또는 유사한 화합물들의 입자일 수 있다. 이들 방법들 중 우수한 예로는 무기 제올라이트를 운반하는 수지 배합물로 코팅된 금속성 기재 및 항미생물 효과의 금속 이온 또는 화합물들을 번갈아 운반하는 산화물로 구성된 에이케이 스틸(AK Steel)(마이어스(Myers) 등; 6,929,705; 8/2005)의 "헬스쉴드(HealthShield)" 생산 라인이 있다. 다른 유사한 제품(금속 화합물 또는 염을 직접 사용함)이 라이온(Lyon)(6,042,877; 3/2000) 및 즐로트닉(Zlotnik)(5,066,328; 11/1991)에 개시되어 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 이들 코팅은 완제품으로 제조되기 전이나 그 후에 다수의 여러 기재에 적용될 수 있지만, 이러한 품목의 항미생물 특성은 단지 코팅 때문인 것이며, 영구적인 항미생물성 이온 공급원으로서의 상기 금속성 물품 자체 때문은 아니다.

<12> 항미생물성 물품 및 표면을 형성하는 또 다른 방법은 또한 금속 분말, 금속-이온 함유 염 및 다른 화합물의 입자들, 및 위에 언급된 것들과 유사하지만, 벌크 중합체 또는 몰딩가능한 물질 전반에 걸쳐 블렌딩된 금속-이온 수반 입자들의 사용을 포함한다. 맥도널드(McDonald)(6,797,743; 9/2004)는 기재 품목 상의 코팅으로도 사용되는 상기 중합체를 개시하고 있고; 키이크(Kiik)(6,585; 7/2003)는 블렌딩된 아스팔트 지붕 널판지 및 건축업에 사용되는 다른 품목 상의 조류(algae) 성장을 억제하는 데 사용되는 관련 제형을 개시하고 있다. 역시, 상기 항-미생물 특성은 구리- 또는 다른 금속-함유 입자들로 인한 것이며, 재료의 벌크물 자체로 인한 것은 아니다. 또한, 이들 재료들의 유효성은 매트릭스 내로 블렌딩될 수 있는 항-미생물성 금속 입자들 및 화합물들의 총 농도에 의해, 그리고 이들 유효 이온들의 상기 매트릭스를 통한 상기 유용한 표면으로의 이동에 의해 제한되며, 이때 비-코팅된 금속 표면은 대상 용액 내 금속의 용해도만으로 제한되는 최소 이동 및 농도를 갖는 유효 이온들을 상기 표면에 바로 제공한다.

<13> 산화가 없으며 추가 산화를 방지하기 위해 처리된 구리 표면을 제공하는 전통적인 방법의 한 가지 단점은, 깨끗한 맨(bare) 광택성 구리 표면은 일반적으로 소수성이어서 표면과 물 또는 수용액 간의 접촉을 최소화하거나 방지한다는 점이다. 추가 산화를 방지하기 위해 통상적으로 적용되는 처리는 일반적으로 최초 구리 표면보다 더 욱더 소수성이어서, 직접적으로는 구리 표면으로의 산소의 이동을 최소화하고, 상기 표면으로의 산소의 이동 및 상기 표면으로부터의 구리 이온의 이동을 보조할 수 있는 상기 표면 상의 물의 흡착 필름의 형성을 방지한다.

<14> 상기 처리의 추가의 단점은 금속성의 비-이온화된 깨끗한 맨 광택성 구리는 물에 거의 불용성이라는 점이다. 구리의 산화는 수용액 또는 체액 잔류물 내로 동화되어 항미생물 특성을 제공할 수 있는 구리 이온을 제공한다. 이동에 유용한 이러한 구리 이온 없이, 항미생물적으로 활성인 표면이 자연적으로 전개될 필요가 있다. 이러한 자연적/대기하 공정들은 서서히 일어날 뿐만 아니라, 필요한 반응들이 이전의 상용 처리, 환경 조건의 특성에 따라 반응 시간 면에서 가변적이며, 따라서 예측하기가 어렵다. 사용되는 시간대에 표면이 활성임을 보증받고자 하는 자에게는 사용되는 시간대에 표면이 예측가능하게 활성임을 보증할 때 위에 언급된 발명(들)이 유익할 것이다. 따라서, 상기 자연적으로 형성된 표면의 항미생물적 활성을 예견하기는 어렵다.

<15> 종래 기술은 상업적으로 유용한 물품을 생성하는 데 필요한 제조 방법의 효과 및 상기 언급된 항미생물성 표면이 가공 중에 어떻게 변할 수 있는가에 대해서는 다루지 않았다. 본 발명은 물품이 사용되는 시간대에, 항미생물 특성을 위한 수용액 또는 체액 잔류물 내로의 동화에 유용한 구리 이온을 제공하는 활성 표면을 반복적이고 갱신 가능하게 생성하는 문제에 관한 것으로, 이는 제조 도중 또는 후에 반제품 또는 완제품 상에 생성될 수 있다.

<16> 발명의 개요

<17> 하나의 실시양태에서, 본 발명은 임의의 각종 방법에 의해 구리 및 구리-합금 표면 상에 특정의 표면 마무리층

(finish)를 생성하고, 이어서 화학적 처리하여 상기 표면과 접촉하는 용액 내의 용해된 구리 이온들의 농도를 증가시켜 상기 표면의 항미생물 특성을 향상시킬 수 있다. 상기 표면 마무리층은 적절한 마무리층의 작업 물에 의한 냉간 압연(cold rolling)에 의해; 적절한 연마제에 의한 연삭에 의해; 연마제의 유무하의 브러싱(brushing) 또는 버핑(buffing)에 의해; 적절한 크기 및 속도의 그리트(grit) 또는 쇼트(shot)로 표면을 충격시킴에 의해; 제어된 화학적 에칭에 의해; 및 다수의 여러 다른 공정들에 의해 생성될 수 있다. 상기 특성의 표면 마무리층의 목적은 물, 수용액 및/또는 체액에 의한 구리 합금 표면의 젖음성을 향상시켜, 항미생물 효과를 위한 구리 및 구리 이온의 상기 유체 내로의 용해를 향상시키는 데 있다.

<18> 하나의 실시양태에서, 상기 화학적 처리는 밀 코일(mill coil) 가공 중에 탈그리스화(degreasing) 처리를 이용하여 수용액 또는 체액에 의해 표면의 젖음성을 방해하는 오일, 그리스, 왁스 및 기타 표면 오염물들을 제거하는 것을 포함한다. 이는 또한 상기 탈그리스화된 표면을 회석 산으로, 가능하게는 산화제를 첨가하면서 추가로 처리하고, 이어서 물 세척하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 추가 처리를 사용하여 구리 또는 구리 합금 표면의 산화 상태를 변화시켜 구리 이온들이 상기 표면으로부터 상기 표면과 접촉하고 있는 용액 내로 흡수되는 것을 증대시킨다.

<19> 하나의 실시양태에서, 상기 표면의 화학적 처리는 구체적으로는, 변색 억제제, 예를 들어 벤조트리아아졸(BTA) 또는 톨리트라리아졸(TTA); 또는 오일, 왁스 또는 다른 물질(물, 수용액 또는 체액에 의한 표면의 젖음성을 억제하는 데 사용되거나 구리 또는 구리 합금 표면과 접촉하는 산소 또는 황의 이동을 늦추거나 방지하는 데 사용되는 물질)들의 필름의 적용은 포함하지 않는다. 이러한 적용은 상기 처리된 표면으로부터의 구리 이온의 흡수를 억제하고 상기 표면의 항미생물 특성을 감소시킨다.

<20> 따라서, 본 발명은, 구리 합금 표면 상에 배치된 용액 내로 고농도로 용해되는 구리의 공급원을 계속적으로 제공하도록 구성된 구리 합금 표면을 포함하는 유용한 물품을 포함한다.

발명의 상세한 설명

<28> 본 발명은 다수의 실시예 공정들을 기술한 하기의 상세한 설명을 참조하면 더욱 잘 이해될 수 있다. 전반적으로 많은 약어들이 사용되었다. 이해를 돕기 위해, 일부 약어들을 하기 표 1에 나열하여 설명하였다. 이들 정의는 재료의 상세한 정의, 재료 특성, 시험 과정, 혁신적 제조 및 표면 처리 방법 및 기타 본 발명의 방법들을 포함하나, 이들로 제한되지 않는 다수의 내용들과 결부되어 있다.

표 1

<29>

공정 조건/정의	
마무리층 A =	6-14 Ra로 압연됨, 전형적으로는 10 Ra
마무리층 B =	2-5 Ra로 압연됨, 전형적으로는 4 Ra
마무리층 C =	18-40 Ra로 압연됨, 전형적으로는 28 Ra
밀 오일 =	압연된 상태; 압연 윤활제의 잔류물. 탈그리스되지 않음; 다른 조건들에 대한 출발점
DG =	상용 용액을 사용한 탈그리스
DRY =	공기압 건조
PKL =	10-20% H ₂ SO ₄ + 1-3% H ₂ O ₂
RT =	25℃ 공기 중에서 72시간 에이징(aging)
FURN1 =	200℃ 공기 중에서 2시간 로(furnace) 처리
FURN2 =	400℃ 공기 중에서 5분간 로 처리
공정 1	DG + DRY
공정 2	DG + PKL + DRY
공정 3	DG + DRY + RT
공정 4	DG + DRY + FURN1
공정 5	DG + PKL + DRY + FURN2

<30>

1) 접촉각 연구 - 수용액에 의한 표면 젖음성

<31> 본 발명에 따른 처리 방법의 유효성을 가늠하는 하나의 척도는 처리된 표면과 이 표면 상에 놓인 물방울("정적 sessile drop")의 상부 표면 간의 접촉각을 측정하는 것이다. 본원에서, 접촉각은 공기의 존재하에 고체 표면과 액체 사이의 입사각으로 정의된다. 물리적으로, 이는 고체, 액체 및 공기 간의 접촉 지점에서 고체 표면 자체와 액체 표면에 접하는 면 사이의 각에 해당한다. 이러한 접촉각은, 다양한 유체 및 표면 간 접촉에 의한 표면의 젖음성으로 알 수 있듯이, 표면 계면 에너지 및 대상 표면의 화학 결합과 관계가 있다. 이러한 표면 에너지(및 접촉각)는 또한 제어가능한 인자, 예를 들면 표면 거칠기(Ra); 기준면 자체의 화학특성; 표면 필름, 또는 산화물, 황화물 등의 층(및 이들의 형태)의 존재 또는 부재; 및 상기 표면 필름의 두께와 관계가 있다. 본 발명에서의 고체 표면은 벌크 금속 물품의 일부 또는 기재 상에 증착된 더 얇은 박막층(그러나 여전히 영구적인)으로서 구리 합금의 영구적인 금속성 표면이다. 본원에서 사용된, "구리 합금"은 구리 자체만을 포함하는 합금을 함유하는 임의의 구리를 지칭한다. 본원에서 논의되는 접촉각 측정법은, 액체 중의 용존 기체 함량을 최소화 및 안정화시키기 위해 가열된 단일 표준 유체인 시험실-품질의 여과처리된 탈이온/역삼투압 물(DI/RO 물)을 이용하여 수행되었다. 정적법을 이용하여, 본 발명에 따라 처리된 다양한 금속성 표면 상에서 측정되었다. 실제 접촉각의 측정은 실시간 캡처 카메라/현미경 장치(방울 모양 분석 시스템; Drop Shape Analysis system)를 사용하여 수행되었다. 위에서 언급된 0.003 ml의 "표준 물"을 표면에 투여 후 1분 동안 매 초마다 측정되었다. 접촉 후 60초에서의 최종 접촉각을 본 발명에서의 비교를 위한 기준으로 선택하였으며, 이는 시험 장치의 진동, 광 조건 및 기류로 인한 측정의 가변성을 최소화하는 데 도움이 된다. 접촉각의 측정 결과를 도 1에 나타내었다.

<32> 표면 상에 남아 있는 오일 필름에 의해 상용 처리된 재료는 가장 큰 접촉각을 가지기 때문에, 시험용으로 사용된 물에 의한 젖음성은 가장 불량하다. 이는 예상된 것으로, 왜냐하면 일반적으로 "물과 기름은 섞이지 않는다"라는 관찰 때문이다. 소수성 변색 억제제 툴리트라리아졸(TTA) 및 벤조트리아졸(BTA)로 처리된 상용 표면은 또한 높은 접촉각 및 불량한 젖음성을 나타내는데, 이는 물(및 수용액, 예컨대 체액 및 많은 청정제)이 그렇게 처리된 표면과 접촉하지 않을 것임을 의미한다. 이러한 결과는, 실제 데이터가 변하더라도, 상이한 구리 합금에 대해 유사한 패턴으로 나타난다. 구리, 적색 황동 및 황동에 대한 결과를 도 1에 나타내었다. 본 발명의 제 1 공정(이하, "공정 1")에 의해 처리된 표면은 각각의 시험 합금에 대한 표준 상용 공정보다 더 낮은 접촉각을 보이며, 본 발명의 제 2 공정(이하, "공정 2")에 의해 처리된 표면은 더 급격히 낮은 접촉각을 보인다.

<33> 2) 모의(simulated) 체액을 사용한 처리된 표면 상에서의 구리 방출 시험[인공 땀에 침지]

<34> 본 발명에 따라 처리된 구리 합금 표면의 유효성의 추가 척도로서, 모의 체액 내 금속성 표면으로부터의 구리 방출 속도를 측정하기 위한 시험을 수행하였다. 상기 처리된 표면의 주요 용도 중 하나가 감염 환자와 비-감염 환자 간의 상호-오염을 방지하는 데 있기 때문에, 터치 표면, 예컨대 손의 피부에 의해(즉, 땀과 같은 유체에 의해) 접촉되는 누름판 및 문 손잡이가 특히 관심의 대상이다. 공개된 문헌을 조사한 바에 따르면, 대부분 접촉 피부염의 발생으로 말미암아 인간 땀 내 금속 방출에 관심이 많음이 나타났다. 이와 같이, "인공 땀"의 다수의 제형이 있으나, 공개된 표준 시험법에는 거의 없으며 이들은 주로 니켈에 대한 시험에 관한 것 같다(표 2). 관찰 제형의 거의 모두에서 공통적인 것은 염, 락트산, 및 실제 땀에서 발견되는 아미노산 잔류물을 모사한 몇몇 질소-함유 물질의 존재이다. 비율은 폭 넓게 변하지만, 대부분은 통상적으로 사용되는 혈장 확장제와 유사하고, 많은 제형이 구리 표면과 강하게 반응할 것으로 기대되는 다른 물질들(예컨대, 황화물, 암모니아 또는 암모니아 염)을 포함한다.

표 2

<35>

성분	ISO 3160-2	EN 1811	미상 1	덴마크	미상 2	JIS L0848D	일본 2	RL-1 (PMX)
NaCl	20 g/ℓ	0.50%	7.5 g/ℓ	4.5 g/ℓ	0.30%	19.9 g/ℓ	17.0 g/ℓ	6.0 g/ℓ
KCl			1.2 g/ℓ	0.3 g/ℓ				0.3 g/ℓ
우레아		0.10%	1.0 g/ℓ	0.2 g/ℓ	0.20%	1.7 g/ℓ	1.0 g/ℓ	2.0 g/ℓ
C ₃ H ₆ O ₃ 락트산	15 g/ℓ	0.10%	1.0 ml/ℓ		0.20%	1.7 g/ℓ	4.0 g/ℓ	
NH ₄ Cl	17.5 g/ℓ			0.4 g/ℓ		0.2 g/ℓ		
아세트산	5 g/ℓ							

Na ₂ SO ₄				0.3 g/ℓ	0.10%			
Na ₂ S						0.8 g/ℓ		
CH ₃ OH 메탄올							1500 ml	
NaC ₃ H ₅ O ₃ 소듐 락테이트								3.1 g/ℓ
pH	4.7	6.6	4.57	특정×	4.5	특정×	특정×	특정×
피적정물	NaOH	NH ₄ OH	특정×	특정×	특정×	특정×	특정×	특정×

<36> 이 시험용으로 선택된 하나의 인공 땀 제형은, NH₄Cl(염화 암모늄) 및 Na₂S(황화 나트륨) 둘 다를 포함하는 JIS L0848D에서 확인된다. 이들 모두는 구리 표면을 심각하게 부식시킬 것으로 예상될 뿐만 아니라 그 자체가 미생물에 다소 유독성일 것이다. 상기 제형에 의한 후속 시험에 따르면, 예측치 못한 부식 및 CuS(황화 구리)의 불용성 필름이 형성되는 것으로 나타났다. 이러한 부식물은 선택된 기법으로 분석하기가 어려울 뿐만 아니라 비생체이용률 형태일 수 있기 때문에, 항미생물 관점에서 비효과적이어서 상기 제형에 의한 시험을 중단하였다. 사용되는 다른 조성물은 문헌에서 확인되는 다른 덜 공격적인 제형 간의 조정물이며, 용이하게 입수가 가능한 의학 적 공급물에 기초한다. 상기 제형("RL-1"로 지칭됨)은 락테이트를 포함하는 링겔 액(Lactated Ringer's solution)(심각한 탈수증 또는 출혈의 경우에 사용되는 통상적인 혈장 확장제)을 취하고, 실제 땀에서 보통 확인되는 아미노산 잔류물 및 단백질 분해 산물을 모사하기에 적당한 양의 우레아를 첨가함으로써 제조된다. 최종 조성물 또한 표 2에 나타내었다.

<37> 구리 샘플을 두 가지 방법(침지법 및 정적법)으로 인공 땀에 노출시켰다. 침지 시험은 처리된 금속 쿠폰을 기지량(일반적으로 상기 샘플을 완전히 커버하기에 충분한 15 ml)의 선택된 땀 제형을 갖는 큰 시험관 튜브 내로 위치시키는 것으로 구성된다. 상기 튜브를 원하는 노출 시간 동안 진탕시킨 후, 상기 튜브로부터 제거하고, 기지량의 시험실-품질의 여과된 탈이온/역삼투압 물(DI/RO 물)을 갖는 튜브 내로 세척하였다. 사용된 인공 땀의 총량을 확인하여 최초 노출에서의 실제 구리 농도를 측정하기 위한 회석 인자를 계산하였다. 정적법("방울" 시험)은 소량의 시험 용액을 수평으로 고정된 처리된 쿠폰의 상부 표면 상으로 피펫팅(pipetting)하고, 원하는 시간 동안 노출시킨 다음, 상기 액적을 시험관 튜브 내로 덤프(dumping)하고, 이어서 상기 쿠폰을 기지량의 DI/RO 물을 갖는 상기 튜브 내로 세척하는 것으로 구성된다. 초기 액적 노출용으로 사용될 수 있었던 용액의 양은 상기 처리된 쿠폰 상의 용액의 표면 장력에 의해 제한을 받는다. 이 방법은 (후속의 생물학적 시험 노출 과정과 유사하지만) 구리 표면적이 상기 용액에 보다 적게 노출되고, ICP 시험에 충분한 부피를 제공하기 위한 회석이 더 많이 필요하며, 상기 표면 상에서 용액의 진탕이 허용될 수 없었던 결과, 침지 시험법보다 더 가변적인 시험 결과가 얻어졌다. 본원에 제시된 구리 방출 결과는 모두 침지법에 의한 것이다.

<38> 써모 일렉트론 코포레이션(Thermo Electron Corporation)으로부터 입수가 가능한 IRIS 인트레피드(Intrepid) II XSP 듀얼 뷰(Dual View) 분광기 상에서의 유도 결합 플라즈마 분광법(ICP)에 의해 상기 노출 및 회석 용액 내 구리 함량을 분석하였다. 이 기계에서 구리 검출 한계는 1.3 PPB(parts per billion)였다. 이는 해수(1 PPB) 내 파울링 방지 용도에 있어서의 구리에 대한 최소 독성 한계와 같은 정도이므로, 용액 내 임의의 검출가능한 구리의 존재로 인해 항미생물 효과가 일부 나타날 것으로 기대되며, Cu 농도가 더 높으면 더 큰 효과를 나타낼 것으로 기대된다. 상기 분석된 농도가 실제 노출 중에 적절한 값으로 돌아가도록 재-정규화(re-normalize)하기 위해 회석 수준을 사용하였다. ICP에 의한 시험의 일관성을 확인하기 위해 다른 원소들(Al, Zn, Ni 및 Ag)에 대한 분석도 수행하였다.

<39> 도 2는 여러 공정 처리에 대한 접촉각 측정치와 동일한 공정에 의해 처리된 쿠폰으로부터 용액 내로의 구리 방출을 비교한 것이다. 통상적인 상용 공정의 경우, 일반적으로 구리 방출 속도가 낮고, 방출되는 구리는 단단히 묶여 있어 미생물에 유용하지 않음을 나타낸다. 본 발명의 공정에 의해 처리된 표면의 경우, 접촉각과 구리 방출 간에는 강한 상관성이 있다; 즉, 접촉각이 감소함에 따라(표면의 젖음성이 우수함을 나타냄) 구리 방출은 급격히 증가한다.

<40> 인공 땀 RL-1에 침지된 처리된 쿠폰으로부터 용액 내로의 구리 방출 결과를 여러 가지 공정 경로 및 표면 마무리층의 경우에 대해 도 3에 나타내었다. 본 발명과 관련된 모든 공정들에 대한 용액 내 구리 함량은 벤조트라이아졸(BTA) 변색 억제제 코팅을 갖는 스트립(strip)의 표준 상용 공정으로부터 획득된 결과보다 더 높다. 표

면 마무리층 B 및 C의 경우, 모든 시험 공정의 경우와 유사한 패턴 결과를 따른다(표준 상용 공정을 거친 경우 Cu 함량은 2 내지 6배 증가). 표면 마무리층 A(바람직한 실시양태)의 경우, 본 발명의 몇몇 공정 경로에서의 다른 표면 마무리층에 대한 결과와 유사하지만, 다른 바람직한 공정 경로(공정 2 및 공정 5)는 급격한 향상(용액 내 구리 함량이 15배 내지 25배 이상 증가)을 나타낸다.

<41> 3) 생물학적 시험 - 처리된 구리 합금 표면 상에 노출된 박테리아의 불활성화

<42> 본 발명 공정의 항미생물 효과의 추가 확인은 생물학 제제에 의한 실제 시험으로서, 상기 생물학 제제가 처리된 표면과의 접촉에 의해 불활성화되는 속도로서 나타낸다. 사용된 시험 방법은 무생물, 비-다공성, 음식과의 비-접촉 표면 상에서의 살균제의 항미생물 효과를 평가하기 위한 ASTM-승인된 방법을 변형한 것이다. 이 사용된 방법은 하기 단계로 이루어져 있다:

<43> 1) 시험할 미소-유기체의 표준 배양물을 제조하는 단계;

<44> 2) 원하는 재료의 샘플을 고정하고/거나 원하는 시험 조건에 따라 상기 샘플을 처리하는 단계(본 발명의 공정 및 비교를 위한 표준 재료);

<45> 3) 상기 처리된 샘플을 기지 량의 상기 배양된 유기체에 원하는 시험 시간 동안 노출시키는 단계;

<46> 4) 상기 노출된 쿠폰을 적절한 양의 중성화 용액에 위치시키고(이는 상기 유기체의 추가 성장을 촉진시키지도 억제시키지도 않을 것이며, 상기 시험 표면의 추가 효과를 중성화시킬 것이다), 상기 쿠폰을 초음파 처리하여 임의의 생존 유기체를 상기 중성화 용액 내로 현탁시키는 단계;

<47> 5) 상기 시험 쿠폰을 상기 중성화 용액으로부터 제거하여 추가로 상기 구리 합금 표면의 항미생물 효과를 확실하게 중단시키는 단계;

<48> 6) 상기 중성화 용액을 (생존 미세-유기체를 사용하여) 적절한 수준으로 희석함으로써 노출 후 용이하게-계수가 가능한 결과를 제공하고, 기지 량의 상기 희석된 용액을 상기 선택 유기체에 적합한 성장 배지에 의해 코팅된 페트리(Petri) 접시 상에 노출시키는 단계;

<49> 7) 상기 노출된 평판(plate)(제조된 페트리 접시)을 배양시켜 계수가 가능한 콜로니(colony)들의 성장을 촉진하고, 이어서 개개 평판 상의 상기 콜로니들을 계수하는 단계;

<50> 8) 상기 생존 유기체를 상기 노출 표면으로부터 제거하는 데 사용되는 상기 최초 용액 중의 콜로니 형성 단위(CFU)의 개수를 (기지 량의 옮겨진 용액 및 희석 수준을 기준으로) 산정하는 단계; 및

<51> 9) 비교를 위한 기준 데이터를 제공하기 위해, 상기 최초 표준 배양물의 정합(matching) 양을 (구리 합금 표면에 대한 노출을 제외한) 동일한 기법으로 처리하고, 평판 배양한 다음, 같은 방법으로 계수하는 단계.

<52> 표면 마무리층 A(~10 Ra)를 갖는 합금 C11000의 복제 쿠폰을 각각의 시험 조건에 대해 시험하였고, 모든 희석액 또한 이중으로 적층시켜 생물학 실험실 제조 기법에서의 변화 효과를 최소화시켰다. 본 발명에서의 모든 노출은 버지니아주 머내서스 소재, 아메리칸 타일 컬처 콜렉션(ATCC)으로부터 입수한 에스체리키아 콜라이(*Escherichia coli*)(ATCC 11229)를 사용하여 수행하였다. 다른 관심 유기체, 예를 들어 병원(nosocomial) 감염 및 식중독 발생과 관련된 스타필로코커스 아우레우스(*Staphylococcus aureus*) 및 살모넬라 엔테리카(*Salmonella enterica*)를 사용하여도 유사한 결과가 기대된다. 상기 유기체의 왕성한 성장을 확실히 하기 위해, 보존 배양물을 사용 전 최소 48시간 동안 배양하였다. 20 마이크로리터의 보존 배양물을 사용하여 상기 처리된 쿠폰을 접종하였고, 그 생존물들을 중화제로서의 버터필드(Butterfield) 완충 용액(DI/RO 물 내 0.6 mM KH_2PO_4 제1인산칼륨) 20 ml에 현탁시켰다. 다음 희석에서도 동일한 완충액을 사용하였고, 최종 성장관은 20 ml의 상기 희석된 현탁액으로 접종하였다. *E. coli*의 보존 배양물에 대한 상기 성장 배지는 디프코 뉴트리언트 브로쓰(Difco™ Nutrient Broth)(비프(beef) 추출물 및 펩톤)였고, 상기 페트리 접시에 대한 배지는 디프코 뉴트리언트 아가(Agar)였으며, 둘 다 메릴랜드주 스파크시 소재, 벡톤 디킨슨 앤 컴파니(Becton Dickinson and Company)로부터 입수가능하다. 멸균은 (적절한 경우) (바람직하게는) 증기 오토클레이브에 의하거나, (소정의 시험 조건에서 필요한 경우) 200 내지 400℃에서 오븐 내에서 건조 가열하거나, 99%+ 아이소프로필 알코올 내에 기기를 침지시켜 행하였다. 평판 계수는 48시간 배양 후 상기 노출된 평판을 육안 검사하여 수동으로 수행하였다. (특정 희석능에서) 20 내지 300개의 콜로니를 보이는 평판을 가능하게는 계수용으로 사용하였고, 더 낮은 평판 계수는 필요한 경우 낮은 희석능에서 사용되었다.

<53> 본 시험의 목적을 위해, 노출 후 쿠폰 상에 잔류하는 박테리아(CFU)의 절대수는 최초 기준 수치로부터의 감소율

(백분을 또는 \log_{10} 감소)만큼 중요하지 않다. EPA 효능 데이터 요건에 따르면, 효과적인 것으로 간주되는 기준치에 비해 99.9%의 유기체 수의 감소($3 \log_{10}$ 의 CFU 감소)가 수득되어야 하는 것으로 기술하고 있기 때문에, 이것이 본 발명에서 필요로 하고 있는 발동 수준(trigger level)이었다. $3 \log_{10}$ 의 CFU 감소에 필요한 노출 시간을 측정하였고, 본 발명의 방법에 의해 처리되지 않은 구리 합금의 항미생물 효과에 대한 다른 연구물로부터의 유사한 데이터와 비교하였다.

<54> 미생물학적 노출 시험 결과를 도 4 내지 도 7에 나타내었다. 모든 경우에, 본 발명의 공정 중 하나를 사용한 노출 결과를, 구리 합금 및 제품에 대한 표준 조건인 통상적인 상용 공정을 사용하여 덧입혀지고 변색 억제제 필름으로서 BTA를 사용하여 코팅된 샘플의 노출과 비교하였다. 도 4는 본 발명의 공정 2(DK+PKL)에 의한 처리 결과를 나타낸다. 이 공정에 의해 처리된 표면은 단지 30분 노출 후 $3 \log_{10}$ 의 CFU 감소(활성 박테리아의 99.9% 감소)를 나타내었고, 45분 후에는 완전히 불활성화되었다. BTA 코팅을 갖는 상업용으로 가공처리된 재료는 90분 노출 후(본 발명에 사용된 가장 긴 시간) $2 \log_{10}$ 의 CFU 감소만을 나타내었다. 2005년 연구에 따르면, 미첼스(Michels) 등은 90분 후 *E. coli*의 여러 기질이 완전히 불활성화되는 것으로 나타났지만, 표면 마무리층 및 임의의 변색 방지 필름의 존재는 보고하지 않았다.

<55> 도 5는 본 발명의 공정 4(DG+PKL+FURN1)를 사용한 생물학적 노출 결과를 나타낸다. 이 공정에 의해 처리된 표면은 45분을 약간 넘긴 시간에서 $3 \log_{10}$ 의 CFU 감소를 나타냈고, 60분 노출 후에는 완전히 불활성화되었다.

<56> 도 6은 본 발명의 공정 5(DK+PKL+FURN2)를 사용한 생물학적 노출 결과를 나타낸다. 이 공정에 의해 처리된 표면은 45분에서 더 낮은 CFU 감소(거의 $2 \log_{10}$ 의 감소)를 나타냈지만, 같은 60분 노출 후에 갑작스러운 전이가 나타나면서 완전히 불활성화되었다. 바람직한 위 세 가지 모든 시험 공정들에 따르면, 이전에 공표된 데이터에 비해 활성 CFU가 상당히 더 빨리 감소되는 것으로 나타났다($3 \log_{10}$ 감소까지 40 내지 60%보다 적은 시간 및 완전한 불활성화까지 30 내지 50%보다 적은 시간). 접촉각 연구 결과, 이들 조건들 모두는 불량한 젖음성 및 높은 접촉각을 제공하며, 상기 밀 오일 샘플은 가장 높은 접촉각을 갖는 것으로 나타났다.

<57> 본 발명의 하나의 실시양태는 하기의 실시예를 참조하여 기술된다.

<58> 구리 합금 스트립을 원하는 두께로 가공하고, 어닐링하여 연화시키고, 통상적인 공정으로 세정하여 상기 스트립으로부터 산화물을 제거한 다음, 최종 압연(rolling)한다. 원하는 표면 마무리층을 제공하기 위한 표면을 갖는 작업 물을 압연 밀 스탠드 내로 적재시키고, 코일 형태의 스트립을 상기 압연 밀 내로 적재시키고 1회 이상 통과시켜 최종 두께로 압연한다. 상기 작업 물 상에서 원하는 표면 마무리층을 얻기 위해 필요한 표면 마무리층은 합금, 입고 정도, 입고 표면 마무리층, 감소율 통과 설계, 및 당업계 숙련자들에게 공지된 기타 인자들에 따라 변할 것이다. 상기 압연된 스트립의 바람직한 표면 마무리층은 2 내지 50 마이크로 인치 Ra, 바람직하게는 4 내지 36 마이크로 인치 Ra, 가장 바람직하게는 6 내지 14 마이크로 인치 Ra이어야 한다. 압연에 이어서, 코일 형태의 상기 스트립을 반-연속식 세정 라인 상으로 적재하고, 그 잔류 압연 윤활유를 상용 탈그리스화 용액을 사용하여 제거하고, (소수성 변색 억제제의 적용 없이) 물로 세척한 다음, 열 공기로 건조한다. 상기 세정 라인으로부터 배출된 건조된 스트립을 운송 편의를 위해 다시 코일 형태로 형성한다. 비-코팅된 스트립의 과도한 대기적 산화로 인해 고객에게 시각적으로 불쾌감을 줄 수 있는 가능성을 방지하기 위해, 최종 폭으로의 슬릿화(slitting) 및 선적을 위한 패키징(packaging)은 최대한 기간에 수행되어야 한다. 상기 스트립 표면의 통상적인 색변화 및 약간의 산화는 공정의 일부로서 예상되며, 상기 스트립의 항미생물 특성에 유익할 수 있다. 상기 표면 마무리층을 추가로 정련하기 위해, 필요한 경우, 브러싱 또는 버핑과 함께 또는 브러싱 또는 버핑 없이 세정을 수행할 수 있다.

<59> 본 발명의 추가의 실시양태는 하기의 실시예를 참조하여 기술된다.

<60> 구리 합금 스트립을 바람직한 마무리층 두께로 바로 가공하고, 어닐링하여 연화시키고, 통상적인 공정으로 세정하여 상기 스트립으로부터 산화물을 제거한 다음, 최종 압연한다. 원하는 표면 마무리층을 제공하기 위한 표면을 갖는 작업 물을 압연 밀 스탠드 내로 적재시키고, 코일 형태의 스트립을 상기 압연 밀 내로 적재시키고 1회 이상 통과시켜 최종 두께로 압연한다. 상기 작업 물 상에서 원하는 표면 마무리층을 얻기 위해 필요한 표면 마무리층은 합금, 입고 정도, 입고 표면 마무리층, 감소율 통과 설계, 및 당업계 숙련자들에게 공지된 기타 인자들에 따라 변할 것이다. 상기 압연된 스트립의 바람직한 표면 마무리층은 2 내지 50 마이크로 인치 Ra, 바람직하게는 4 내지 36 마이크로 인치 Ra, 가장 바람직하게는 6 내지 14 마이크로 인치 Ra이어야 한다. 압연에 이어서, 코일 형태의 상기 스트립을 반-연속식 세정 라인 상으로 적재하고, 그 잔류 압연 윤활유를 상용 탈그리스화

용액을 사용하여 제거하고, 물로 세척한 다음, 금속 산화물, 예컨대 질산, 황산, 인산, 염산 등을 줄이거나 용해시키기에 적합한 산 용액으로 처리한다. 많은 상용 제형은 황산의 농도(전형적으로는, 30% 미만)에 의존하고(여기에 산화제, 예컨대 과산화수소를 첨가할 수 있다), 이어서(소수성 변색 억제제의 적용 없이) 물로 세척한 다음, 열 공기로 건조한다. 상기 황산 농도는 바람직하게는 25% 미만이고, 더욱 바람직하게는 10 내지 20%이다. 과산화수소 함량(사용되는 경우)은 바람직하게는 15% 미만이고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3%이다. 다른 산 및 산화제도 사용될 수 있다. 즉, 본 실시예는 단지 예시적인 것일 뿐, 본 발명에서 구현되는 일반 원리의 적용을 제한하고자 하는 것은 아니다. 상기 세정 라인으로부터 배출된 건조된 스트립을 운송 편의를 위해 다시 코일 형태로 형성한다. 비-코팅된 스트립의 과도한 대기적 산화로 인해 고객에게 시각적으로 불쾌감을 줄 수 있는 가능성을 방지하기 위해, 최종 폭으로의 슬릿화 및 선적을 위한 패키징은 최단 기간에 수행돼야 한다. 상기 스트립 표면의 통상적인 색변화 및 약간의 산화는 공정의 일부로서 예상되며, 상기 스트립의 항미생물 특성에 유익할 수 있다. 상기 표면 마무리층을 추가로 정련하기 위해, 필요한 경우, 브러싱 또는 버핑과 함께 또는 브러싱 또는 버핑 없이 세정을 수행할 수 있다. 상기 세정은 탈그리스화 및 산 처리를 위한 장치가 사용될 수 있는 경우에 단일 연속식 세정으로 수행될 수 있으며, 다르게는, 이러한 작업은 두 가지 독립적인 세정 라인 상에서 수행될 수 있다. 독립적인 세정 라인 상에서 수행되는 경우, 소수성 변색 억제제를 적용한 후 제 1 라인에서 건조하여 상기 스트립의 표면을 보호한 다음 산 처리를 수행하지만, 슬릿화 전의 상기 최종 처리 단계 이전에는 상기 억제제가 전혀 적용되지 않을 수 있다.

<61> 본 발명의 추가의 실시양태는 하기의 실시예를 참조하여 기술된다.

<62> 구리 합금 스트립을, 상기 압연된 스트립의 바람직한 표면 마무리층이 2 내지 50 마이크로 인치 Ra, 바람직하게는 4 내지 36 마이크로 인치 Ra, 가장 바람직하게는 6 내지 14 마이크로 인치 Ra가 되도록 통상적인 상용 방법에 의해 가공한다. 상기 스트립을 그 상태 그대로 또는 탈그리스화된 상태로 선적하거나, (후속의 형성 공정에 바람직한 경우) 어닐링하여 연화시키고 세정하여 상기 어닐링 공정 중에 형성된 산화물을 제거할 수 있다. 세정에 이어서, 상기 스트립을 소수성 변색 억제제로 코팅하여 상기 스트립의 표면 상태 및 외관을 보존함으로써, 통상적인 상용 공정, 예컨대 스탬핑(stamping), 드로잉(drawing), 벤딩(bending), 코이닝(coining) 등에 의해 완제품으로 성형할 수 있다. 이러한 방법들은 당업계 숙련자들에게 익히 공지되어 있다. 이어서, 상기 스트립을 원하는 완제품으로 성형한다.

<63> 성형 후 최종 조립 전 또는 후, 및 상기 물품을 사용하기 전, 상기 물품(들)을 상용 탈그리스화 용액으로 세정하여 성형용 윤활제로 사용된 오일, 왁스 및 그리스의 찌꺼기를 제거하고/하거나 (소수성 변색 억제제의 적용 없이) 물로 세척하고/하거나 열 공기로 건조한다. 상기 물품들은 상기 처리 이전에는 코팅, 래커, 페인트 또는 다른 중합체 마무리제에 의해 처리되지 않는 것이다. 상기 탈그리스화 처리에 이어서, 이들은 위에 언급된 바와 같은 산 용액으로 처리될 수도 있다. 예: 위에서 언급된 30% 미만의 황산(여기에 과산화수소와 같은 산화제를 첨가할 수 있다) 및/또는 (소수성 변색 억제제의 적용이 없는) 물에 의한 세척 및/또는 열 공기에 의한 건조.

<64> 상기 성형품을 또한, 탈그리스화 후에 처리하여 상기 구리 합금 표면의 산화 상태를 의도적으로 변화시켜, 상기 표면에서의 구리의 생체이용률을 증가시켜 항미생물 특성을 증대시킬 수 있다. 이는 다양한 시간 동안 0℃ 내지 500℃의 온도에서 공기 중에 노출시키는 방법(또는 임의의 다수의 성분, 예컨대 O₂, H₂, N₂, 또는 Ag, P, S, N, C 등의 화합물을 함유하는 반응성 분위기)을 비롯한 임의의 다수의 방법; 황화물, 할로젠, 염 및 희석 산의 용액에 의한 처리 방법; 산소가 의도적으로 첨가된 물에 의한 처리 방법; 과산화수소 또는 유사한 산화제의 용액에 의한 처리 방법; 및 당업계 숙련자들에게 공지된 다른 방법들에 의해 달성될 수 있다. 이러한 처리의 목적은, 구리 합금 표면의 산화를 방지하는 통상적인 업계 관행보다 화학적으로 더 활성인 상태로 상기 표면을 만드는 것이다.

<65> 위 실시예들은 단지 예시적인 것일 뿐, 본 발명의 원리의 적용을 제한하고자 하는 것은 아님을 주목해야 한다. 다른 특정의 장비를 사용하여 원하는 표면 거칠기 또는 마무리층을 달성할 수 있고, 다른 용액을 사용하여 오일, 그리스 및 다른 표면 필름들을 제거할 수 있으며, 여러 산 및 농도를 사용할 수 있으며, 과산화수소 이외의 산화제들을 또한 사용할 수 있다. 특정의 원하는 표면 거칠기 또는 마무리층을 형성하는 원리, 및/또는 구리 합금 표면을 상용 탈그리스화 처리하여 소수성 표면 필름들을 제거하는 원리, 및/또는 산 및/또는 산화제로 표면을 처리하여 상기 처리된 표면과 수용액 사이의 접촉각을 증대시키고 상기 처리된 표면에서의 구리의 생체이용률을 증가시키는 원리, 및/또는 표면을 적절한 기압 및 온도로 처리하여 구리 이온의 방출을 더욱 증대시키는 원리, 및/또는 항미생물 효과를 위해 그렇게 처리된 표면 상의 소수성 보호 및 변색 억제 필름의 사용을 특별히 배제하는 원리는 본 발명의 기본적인 부분이다.

- <66> 본 발명의 구리 및 구리 합금 표면은 다양한 용도로 사용될 수 있으며, 하기로 제한되지 않는다:
- <67> 의료 기기
- <68> 설비
- <69> 조명 장치 및 제어
- <70> 배관 취부품
- <71> 수 공구
- <72> 응급 치료 장치
- <73> 차량 터치 표면
- <74> 농산물 및 육류 가공 패키징을 위한 가공 장비
- <75> 곡물 또는 음식물 저장
- <76> 물/음식물 발매
- <77> 귀표(ear tag)
- <78> 유제품 및 육류 가공
- <79> 패스트푸드 및 상업용 레스토랑
- <80> 핸드폰 및 텔레콤
- <81> 컴퓨터(키보드 및 주변기기)
- <82> 표시 및 호출 장치
- <83> 건축 자재 및 구조물 내 몰드 보강
- <84> 본원 전체에 걸쳐 용어 "탈그리스화(degreasing)" 및 "세정(cleaning)"은 반복적으로 사용된다. 하기 열거된 것을 비롯하여 표면을 세정/탈그리스화하는 여러 대안의 방법들을 고려할 수 있음을 이해해야 하며, 이에 제한되지 않는다:
- <85> 1) 연마 세정/그리트 블라스팅(grit blasting)
- <86> 2) 음극 세정/탈그리스화
- <87> 3) 양극 세정/화학적 밀링
- <88> 4) 전해식 및 전기화학식 세정
- <89> 5) 초음파 또는 다른 음파 활성화의 적용
- <90> 6) 특수 의료 용도를 위한 이온 밀링
- <91> 하나의 실시양태에서는, 하기의 모든 과정을 사용하는 것이 바람직할 수 있다: 초음파 + 양극 전해식 세정 + 음극 화학 밀링.

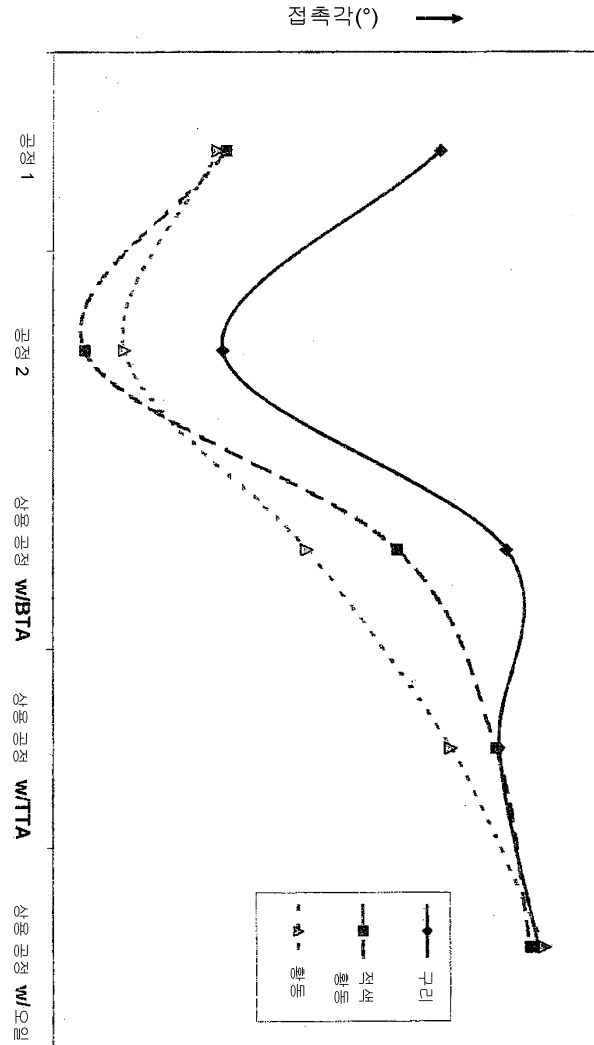
도면의 간단한 설명

- <21> 도 1은 공정 및 합금의 함수로서 측정된 접착각을 나타낸다. 접착각은 변색 방지제, 예를 들어 BTA, TTA 및 오일에 의해 상용 처리된 경우가 본 발명의 제시된 방법 중의 어느 경우에서보다 더 높다. 오일 필름에 의해 상용 처리된 표면은 가장 높은 접착각 및 가장 낮은 물 젖음성을 가진다. 산 및 산화제, 예를 들어 과산화수소에 의해 처리된 표면(공정 2)은 낮은 접착각 및 양호한 젖음성을 나타낸다. 이러한 패턴은 열거된 모든 합금족들(구리, 적색 황동 및 황동)의 경우에 유효하다.
- <22> 도 2는 수용액으로의 구리 방출(용해)과 접착각 간의 관계를 표면 처리 공정의 함수로 보여준다. 구리 방출은 접착각의 감소에 따라 증가하고, 이는 표면과 용액 간의 젖음성(낮은 접착각)이 구리 방출의 증가에 중요하며, 따라서 항미생물 효과에 중요하다는 것을 나타낸다.

- <23> 도 3은 용액 내 구리 방출/함량을 공정 경로 및 표면 마무리층의 함수로 보여준다. 본 발명의 모든 공정들은 변색 억제제로 BTA를 사용한 통상적인 상용 처리에 비해 용액 내 구리가 증가되었음을 나타낸다. 표면 마무리층 "A"(바람직한 실시양태)의 경우, 소정의 공정 경로에서 용액으로의 구리 방출이 매우 증가하였음을 나타낸다. 공정 5와 마무리층 A의 조합이 시험 방법 중에서 가장 높은 구리 방출을 나타내었다.
- <24> 도 4는 변색 억제제로 BTA를 사용한 통상적으로 상용 처리된 재료와 비교된 본 발명의 공정 2에 의해 처리된 표면 상에 노출된 대장균(*E. coli*)에 대한 불활성화 속도를 보여준다. 이 공정은 단지 30분 노출 후 3 log₁₀의 CFU 감소(활성 박테리아의 99.9% 감소)를 나타내고, 45분 후에는 완전한 불활성화를 나타낸다. 상용 재료는 90+ 분 노출 후 단지 약간의 감소만을 나타낸다.
- <25> 도 5는 본 발명의 공정 4에 의해 처리한 경우의 결과를 나타낸다. 이 공정은 45분 노출 후 3 log₁₀의 CFU 감소를 나타내고, 60분 후에는 완전한 불활성화를 나타낸다. 상용 재료는 90+ 분 노출 후 단지 약간의 감소만을 나타낸다.
- <26> 도 6은 본 발명의 공정 5에 의해 처리한 경우의 결과를 나타낸다. 이 공정은 45분 노출 후 약간 더 낮은(2 log₁₀) CFU 감소를 나타내고, 60분 후에는 완전한 불활성화를 나타낸다. 상용 재료는 90+ 분 노출 후 단지 약간의 감소만을 나타낸다.
- <27> 도 7은 BTA에 의해 상용 처리된 재료와, 추가 공정 없이 잔류 오일 필름에 의해 압연 처리된 재료를 비교한 것이다. 두 "상용 조건"은 모두 시험된 시간에 걸쳐 박테리아의 불활성화 속도가 본 발명에 비해 실질적으로 낮음을 나타낸다.

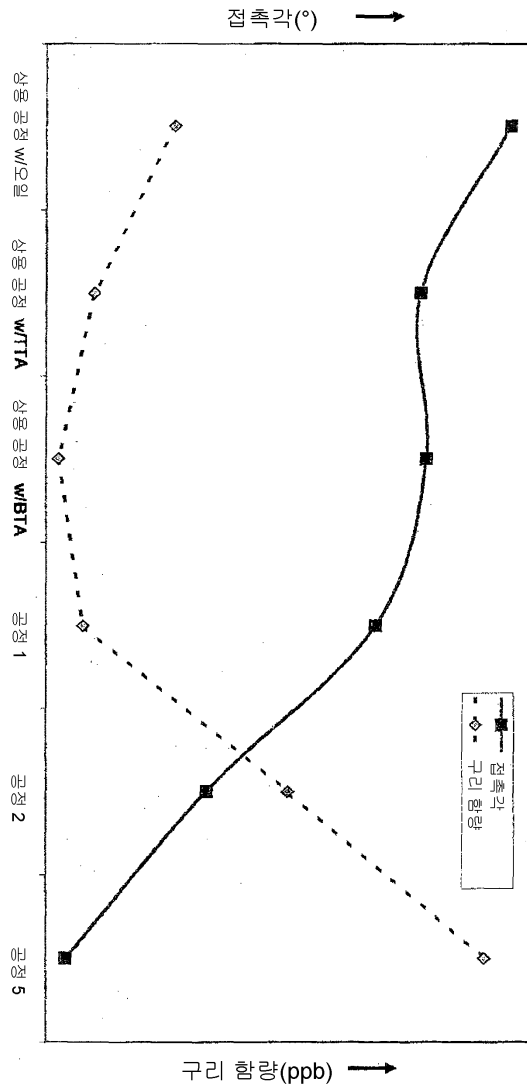
도면

도면1



CA @ 60 sec.					Rate: 5/16/07	
Cd(중량%)	합금	공정 1	공정 2	상용 공정 w/BTA	상용 공정 w/TTA	Ra
99.994	구리	74.33	46.54	82.61	81.70	86.04
94.738	적색 황동	46.98	29.02	68.75	81.30	83.65
69.930	황동	45.94	34.07	67.08	75.57	82.49
						10.05

도면2

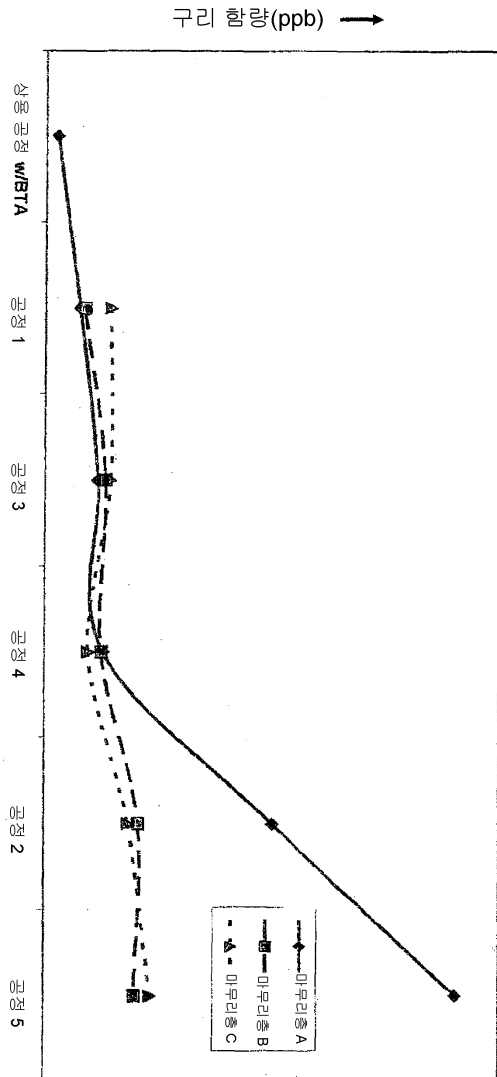


구리 함량 vs. 접촉각
합금 : C110 / 표면 거칠기 : ~10 μ 인치

방법	상용 공정 w/o 인	상용 공정 w/TTA	상용 공정 w/BTA	공정 1	공정 2	공정 5
구리 함량	797.35	296.73	75.32	227.33	1,498.15	2,708.55
접촉각	96.64	81.70	82.64	74.33	46.54	23.21

Date: 5/03/07

도면3



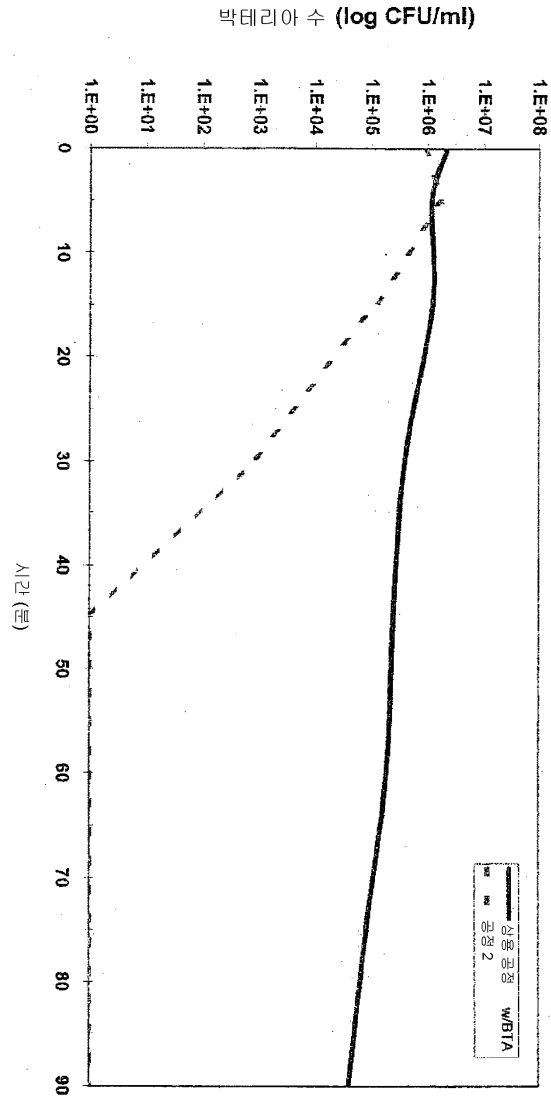
표면 거칠기에 의한 구리 함량
참금: C110 / 시험 방법: 침지

Date: 5/03/07

Ra	상용 공정 w/BTA	공정 1	공정 3	공정 4	공정 2	공정 5
마무리종 A	75.32	227.33	344.12	381.57	1,498.15	2,708.55
마무리종 B		257.61	396.39	369.08	618.45	591.14
마무리		427.21	427.07	284.05	550.98	699.33

~10
~4
~35

도면4

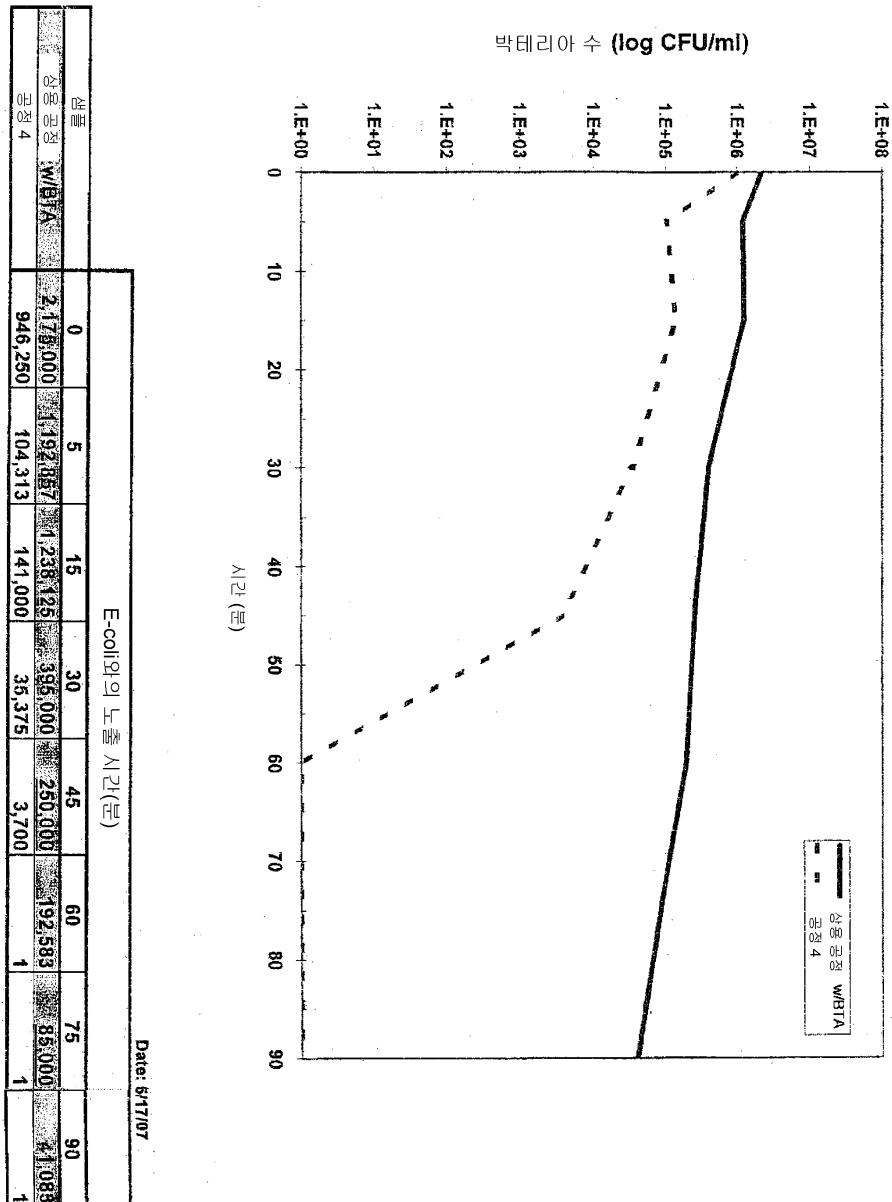


C110 황금 표면 상의 E-coli 생존률 (수정 데이터)

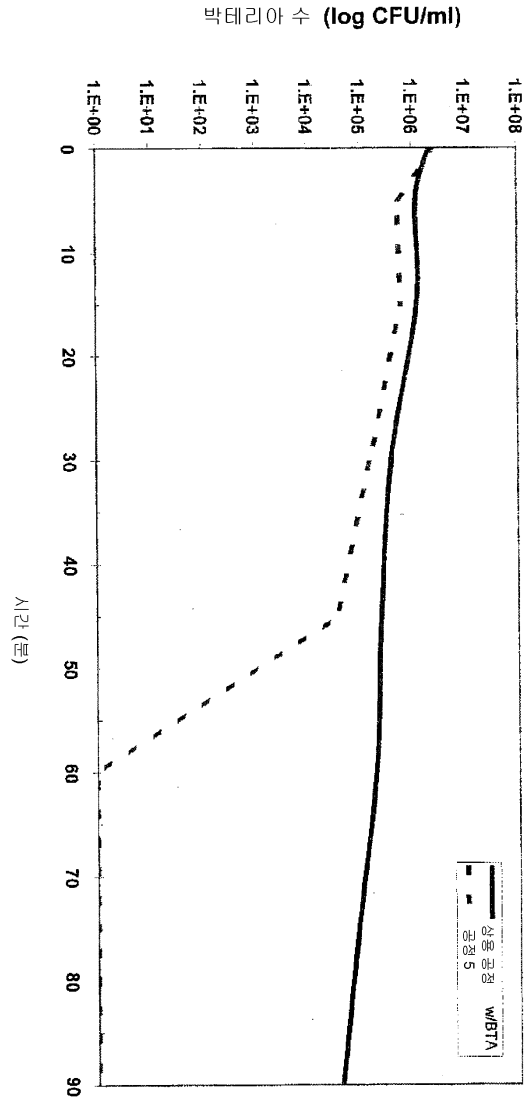
Date: 5/17/07

		E-coli와의 노출 시간(분)							
샘플		0	5	15	30	45	60	75	90
상용 균주 W/BTA		2,175,000	1,192,857	1,238,125	1,395,000	250,000	192,583	85,000	41,083
균주 2		935,000	1,747,750	120,250	767	1	1	1	1

도면5



도면6

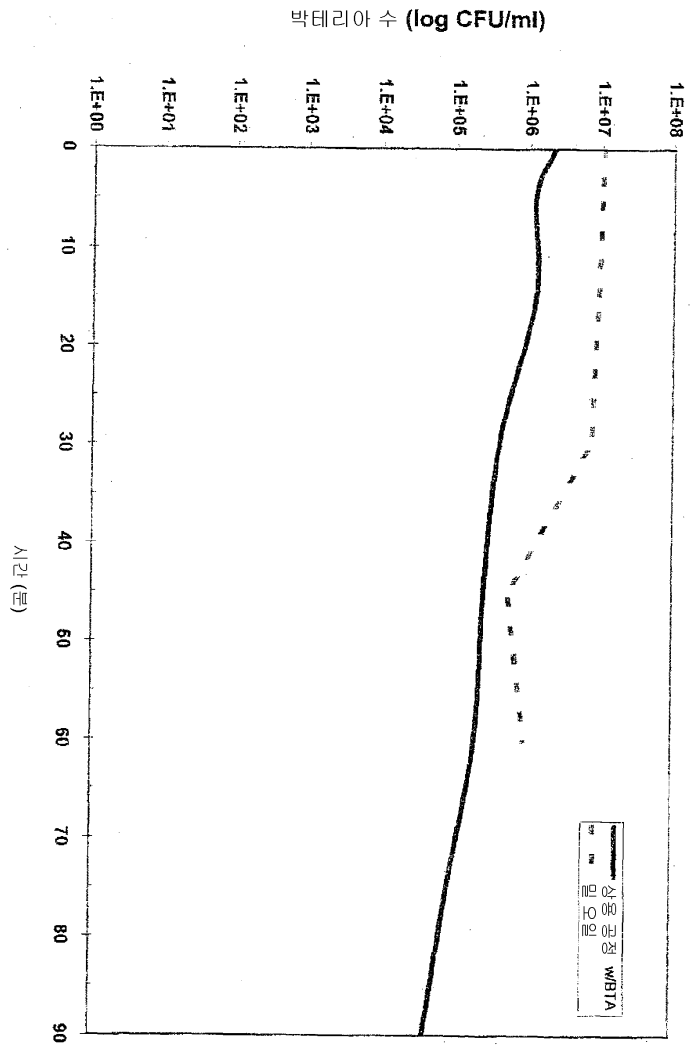


C110 합금 표면 상의 E-콜리 생존률 (수정 데이터)

Date: 5/17/07

E-콜리와의 노출 시간(분)										
시점	0	5	15	30	45	60	75	90		
실험 환경 WBTA	2,175,000	1,192,857	1,238,125	395,000	250,000	192,583	85,000	41,083		
공정 5	2,896,667	538,750	622,500	156,250	35,000	1	1	1		

도면7



Date: 6/17/07

E-coli와의 노출 시간(분)									
0	5	15	30	45	60	75	90		
WBTA	2,178,000	1,192,857	1,238,125	395,000	250,000	192,583	85,000	41,083	
상용균정 제균제	10,500,000	10,000,000	9,000,000	7,300,000	529,250	920,000			